

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06263818 A**

(43) Date of publication of application: **20.09.1994**

(51) Int. Cl. **C08F 4/70**
C08F 36/04

(21) Application number: **05080272**
(22) Date of filing: **16.03.1993**

(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**
(72) Inventor: **GOTO KOHEI**
HATTORI IWAKAZU
SHIONO TAKESHI
SOGA KAZUO

(54) PRODUCTION OF BUTADIENE POLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce with high catalytic activity a polymer having a high vinyl bond content and regulated crystallinity by polymerizing conjugated dienes containing 1,3-butadiene in contact with a specific supported catalyst.

CONSTITUTION: Conjugated dienes containing at least 50 mol% 1,3-butadiene are polymerized in contact with a catalyst comprising a combination of a cobalt phosphine complex supported on an inorganic carrier with an organoaluminum compound, thereby giving a butadiene polymer in which the butadiene units have a vinyl bond content of 70% or higher, preferably 70-99%. This polymer is crystalline and has a melting point of 40-150°C, preferably 60-130°C.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263818

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/70	M F G	9053-4 J		
36/04	M P T	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-80272	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目11番24号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3 月16日	(72)発明者	後藤 幸平 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	服部 岩和 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	塩野 毅 神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘 2 -41-21 藤 ヶ丘宿舎502号
		(74)代理人	弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブタジエン系重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 特定の担持触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒のみならずバルクスラリー重合においても、高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、かつ結晶性であり、しかも重合体の結晶化度（融点）を制御することが可能なブタジエン系重合体の製造方法を提供する。

【構成】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、無機物の担体に担持させたコバルトホスフィン錯体、および有機アルミニウムを含む触媒に接触させて重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、無機物の担体に担持させたコバルトホスフィン錯体、および有機アルミニウムを含む触媒に接触させて重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブタジエン系重合体の製造方法に関し、さらに詳細にはビニル結合含量が高く、かつ得られる結晶性重合体の融点を制御することが可能な新規な担持触媒系を用いたブタジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1, 3-ブタジエンを主成分とするブタジエン系重合体の構造は、触媒系に大きく左右される。例えば、遷移金属化合物とアルキルアルミニウムからなる触媒系では、シスあるいはトランスの1, 4-ポリブタジエンが得られることが知られている。また、 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、トリアルキルアルミニウムおよび水からなる触媒系からは、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている〔Y. Obataら, Polym. J., 7, 207 (1975)、特公昭44-32425号公報〕。しかしながら、この触媒系では、塩化メチレンに代表されるハロゲン化炭化水素溶媒では高活性であるが、炭化水素溶媒では活性が著しく低下するため、バルクスラリ重合や気相重合などの重合系での適用性に欠けていた。

【0003】これに対し、 BuLi または $\text{Cr}(\text{acac})_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ からなる触媒系から、それぞれアタクチックおよびアイソタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている〔A. F. Halasaら, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 1357 (1981) ; G. Nattaら, Chem. Ind. (Millan), 41, 1163 (1959)〕。この触媒系においては、重合触媒活性に問題があり、実用的ではなかった。

【0004】また、従来から、結晶性の制御された1, 2-ポリブタジエンを得るための助触媒成分として、アルミノオキサン、またはトリアルキルアルミニウムと水からなる変性アルミニウムが知られている。しかしながら、アルミノオキサンは、経時の保存安定性に問題があり、特殊な有機アルミニウムを出発原料とするため、トリアルキルアルミニウムなどの汎用有機アルミニウムに比べ、比較的高価格であり経済的ではない。また、トリアルキルアルミニウムと水との変性系も、反応条件の変動によって、得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンの分子特性、例えば融点、分子量が変動することや、水を使用する問題から、溶解できる溶媒が限定されてしまうという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、特定の担持触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒のみならず、バルクスラリ重合においても、高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、かつ結晶性であり、しかも重合体の結晶化度（融点）を制御することが可能なブタジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、無機物の担体に担持させたコバルトホスフィン錯体、および有機アルミニウムを含む触媒に接触させて重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明で用いられる1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体としては、1-ベンチル-1, 3-ブタジエン、1-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、1-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、1-オクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

【0008】また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソブレン）、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソブレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中の1, 3-ブタジエンの含有量は50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、50モル%未満ではブタジエン系重合体中のビニル結合含量の制御が困難となり好ましくない。

【0009】次に、本発明の触媒に使用されるコバルトホスフィン錯体は、一般式 ACoL_3 、 CoXL_3 、 CoX_2L_2 （ここで、Aは電子供与性ホスフィン化合物以外の配位子、Xは酸残基またはハロゲン原子、Lは電子供与性ホスフィン化合物を示す）で表されるコバルトの0価、1価または2価のハロゲン化物、無機酸塩また

は有機酸塩と、電子供与性リン化合物との錯体である。

【0010】このうち、コバルトのハロゲン化物としては、フッ化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどが挙げられる。また、コバルトの無機酸塩としては、硝酸塩、チオシアン化物、アンモニウム硫酸塩、炭酸塩、酸化物、硫化物などが挙げられる。さらに、コバルトの有機酸塩としては、酪酸塩、ヘキサ酸塩、ヘプチル酸塩、2-エチルヘキシル酸などのオクチル酸塩、デカン酸塩や、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸などの高級脂肪酸塩、安息香酸塩、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸などのアルキル、アラルキル、アリル置換安息香酸塩やナフトエ酸塩、アルキル、アラルキルもしくはアリル置換ナフトエ酸塩を挙げることができる。

【0011】これらのコバルトのハロゲン化物または塩と結合して錯体を形成し得る電子供与性リン化合物は、ホスフィン化合物である。このホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ- (3-メチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-エチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 4-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-メチル-5-エチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-フェニルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 4, 5-トリメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-エトキシ-3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-ブトキシ-3, 5-ジブチル) ホスフィン、トリ- (4-メトキシフェニルホスフィン)、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ- (4-メチルフェニルホスフィン)、トリ- (4-エチルフェニル) ホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、モノフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、シクロテトラメチレンフェニルホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、ジクロロフェニルホスフィンなどが挙げられる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリ- (3-メチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-メトキシフェニル) ホスフィンである。

【0012】これらのコバルトホスフィン錯体の具体例は、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (トリフェニルホスフィン) コバルト、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) (η^2 -エテン) (トリフェニルホスフィン) コバルト、カルボニル (η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) (トリフェニルホスフィン) コバルト、ヘプタカルボニル (トリ

フェニルホスフィン) ジコバルト、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) (1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイル) トリフェニルホスフィンコバルト、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ヨードメチル (トリフェニルホスフィン) コバルト、 η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イルビス (トリフェニルホスフィン) コバルト、(η^2 -エテン) (2, 4-ペンタジオナート-O, O') ビス (トリフェニルホスフィン) コバルト、ヘキサカルボニルビス (トリフェニルホスフィン) ジコバルトメチルトリス (トリフェニルホスフィン) コバルト、ジカルボニルヘキサキス (トリフェニルホスフィン) ジコバルト、ジベンジル- π -シクロペンタジエンル (トリフェニルホスフィン) コバルト、クロロトリス (トリフェニルホスフィン) コバルト、プロモトリス (トリフェニルホスフィン) コバルト、ジカルボニルクロロビス (トリフェニルホスフィン) コバルト、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ジヨード (トリフェニルホスフィン) コバルト、塩化コバルトビス (4-メトキシトリフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (4-メトキシトリフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (4-メトキシトリフェニルホスフィン)、塩化コバルトビス (4-メチルフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (4-メチルフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (4-メチルフェニルホスフィン)、塩化コバルトビス (3, 5-ジメチルフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (3, 5-ジメチルフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (3, 5-ジメチルフェニルホスフィン)、塩化コバルトビス (3-メチルフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (3-メチルフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (3-メチルフェニルホスフィン)、塩化コバルトビス (3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニルホスフィン)、塩化コバルトビス (ジシクロヘキシルフェニルホスフィン)、臭化コバルトビス (ジシクロヘキシルフェニルホスフィン)、ヨウ化コバルトビス (ジシクロヘキシルフェニルホスフィン)、臭化コバルトビスジエチルフェニルホスフィン、臭化コバルトビスエチルジフェニルホスフィン、塩化コバルトビスモノフェニルホスフィン、塩化コバルトビスジフェニルホスフィン、塩化コバルトビススクロルジフェニルホスフィン、チオシアン化コバルトビストリフェニルホスフィン、チオシアン化コバルトビストリブチルホスフィン、オクテン酸コバルトビストリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

【0013】本発明は、触媒の1成分として、上記のコバルトホスフィン錯体を使用する点にあり、これによって高ビニル結合を有するポリブタジエンが得られる。そ

して、本発明において重要な点は、上記の重合触媒の1成分であるコバルトホスフィン錯体を、無機化合物に担持して用いる点にある。

【0014】本発明で担体として使用される無機化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 Na_2O 、 MgO 、 MnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 WO_3 などの酸化物、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケルなどの塩化物、臭化物あるいはヨウ化物などのハロゲン化物などが挙げられる。これらの無機化合物は、結晶水を含有したり、吸着している水を含有していることがあるので、粉碎、微粉化し、加熱処理、好ましくは真空下での加熱処理によって、フリーの水を除去することが好ましい。

【0015】担体として使用時の無機化合物の平均粒径は、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の範囲のものが担体の単位表面積あたりの触媒活性の点から好ましく、さらに $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の平均粒径のものが担体としての使用の点でさらに好ましい。微粉化の手法としては、ボールミルなどによる機械的粉碎法や、特定の有機溶媒可溶性の無機塩の再沈澱法、例えばハロゲン化マグネシウムをアルコール溶液としたのち、不溶性の炭化水素溶媒を混合することにより、微粉化したハロゲン化マグネシウム

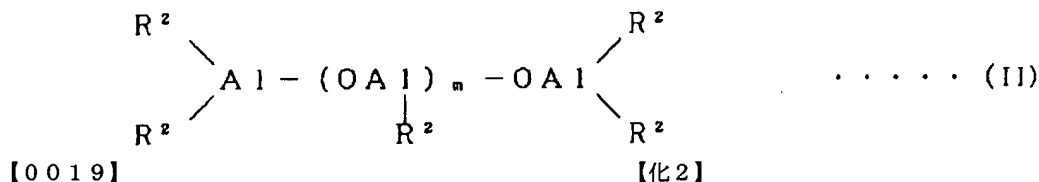
を得ることができる。担持の方法としては、特に制限はないが、上記コバルトホスフィン錯体の溶液を無機化合物に含浸させる方法、分散させた混合懸濁系を減圧にし、次いで常圧に戻す操作による方法などが挙げられる。

【0016】なお、このとき、有機アルミニウムを介在させて担持効果を高める方法も採用することができる。また、カルシウム酸類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類、フェノール類、酸アミド類、ホスフィン類などの電子供与性化合物（ドナー成分）を、担体に前もって処理する予備処理か、コバルトホスフィン錯体を担体に担持させる際に共存させてもよい。また、コバルトホスフィン錯体の無機化合物への担持量は、通常、 $0.01 \sim 25$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 10$ 重量%程度である。

【0017】次に、本発明の触媒系で使用される有機アルミニウムとしては、一般式 (I) AlR^1_3 （ここで、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を示す）で表される有機アルミニウム化合物、あるいは一般式 (II) または一般式 (III) で表されるアルミノオキサンを挙げることができる。

【0018】

【化1】



【0020】〔一般式 (II) ~ (III) 中、 R^2 は炭化水素基、 m は2以上の整数を示す。〕このうち、前者の一般式 (I) で表される有機アルミニウム化合物について、 R^1 がアルキル基の場合、アルキル基は直鎖のものであっても、分岐したアルキル基でもよく、また1~6個の炭素数を有するアルキルであることが好ましい。 R^1 がアリール基である場合は、フェニル基が特に好ましい。好ましい有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどが挙げられる。

【0021】また、後者の一般式 (II) あるいは (III) で表されるアルミノオキサンにおいて、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、 m は、2以上、好まし

くは5以上、さらに好ましくは10~100の整数である。アルミノオキシンの具体例としては、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、プロピルアルミノオキサン、ブチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。

【0022】本発明で使用される助触媒である有機アルミニウムは、本発明の特定の担持触媒系において、従来から知られているアルミノオキサンや、トリアルキルアルミニウム-水変性系のみならず、トリアルキルアルミニウムにおいても、充分高い重合活性を示す。

【0023】なお、本発明において使用される触媒の使用量は、共役ジエン1モルあたり、コバルトホスフィン錯体は、コバルト原子換算で $0.001 \sim 1$ ミリモル、好ましくは $0.01 \sim 0.5$ ミリモル程度である。また、有機アルミニウムの使用量は、コバルトホスフィン錯体のコバルト原子に対するアルミニウム原子の比 (A

1/C_o)として、通常、4~10⁷、好ましくは10~10⁶である。

【0024】本発明に使用される触媒の添加順序は特に制限はなく、無機物担持コバルトホスフィン錯体、有機アルミニウム、必要に応じて加えるドナー成分は、どのような順序でもよい。好ましくは、溶媒、モノマーの存在下で、触媒調製するのが、触媒活性の点から優れている。

【0025】本発明では、1, 3-ブタジエンを主体とする共役ジエンを、前記触媒系を用い、不活性有機溶媒中またはモノマー中で重合する。重合溶媒として用いられる不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ブタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素溶媒およびこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、炭化水素溶媒で、さらに好ましくは脂肪族炭化水素溶媒である。脂肪族炭化水素の好ましい理由としては、得られる重合体の溶解性が該溶媒では小さいので、重合系に重合体が析出し、いわゆるスラリー重合となる。この重合法では、重合体をろ別などの簡便な方法で分離できるので、プロセス上有利となる。不活性有機溶媒を使用することなく、モノマー中で重合する場合には、バルクスラリー重合となり、具体的には溶媒を使用せずにモノマー中で重合するバルク重合法にも適用することができる。また、実験条件、例えば低温での重合を採用したり、高融点または高分子量体の生成の場合には、バルクスラリー重合となり、重合体が生成系から分離した状態で得ることができる。

【0026】重合温度は、通常、-50~120℃で、好ましくは-20~100℃である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒を使用する場合、単量体濃度は、通常、5~50重量%、好ましくは10~35重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して目的のブタジエン系重合体を得ることができる。

【0027】本発明の製造方法によって得られるブタジエン系重合体は、ブタジエン部分のビニル結合含量が70%以上、好ましくは70~99%、さらに好ましくは80~95%である。また、本発明によって得られるブ

タジエン系重合体は、結晶性を有し、その融点は40~150℃、好ましくは60~130℃である。なお、本発明で得られるブタジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、5,000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000であり、5,000未満では強度的性質に劣るために好ましくなく、一方1,000,000を超えると加工性が劣り、ロールやバンパリーでの混練時にトルクが過大にかかったり、配合薬品やカーボンブラックなどの補強剤の分散が不良となり加硫物の性能が劣るなどの問題が生じ好ましくない。

【0028】また、本発明で得られるブタジエン系重合体は、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)を広い範囲にわたって変化させることができるが、通常、1.5~5.0であり、1.5未満は技術的に困難であり、一方5.0を超えると物性が劣り、また低分子量が増加し好ましくない。

【0029】本発明により得られるブタジエン系重合体は、該重合体を、単独でまたは他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして原料ゴムとして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤および加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物とし、これを加硫し、機械的特性および耐摩耗性が要求されるゴム用途、例えばタイヤ、ホース、ベルト、その他の各種工業用品に用いることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。ブタジエン系重合体のビニル結合含量は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ブタジエン系重合体の融点は、DSC(示差走査熱量計)を用い、ASTM D3418に準じて測定した。重量平均分子量および数分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)[(株)島津製作所製、C-4A]を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

【0031】触媒調製例

調製例1

チッ素雰囲気下で、ボールミルで粉碎したMgCl₂を2g、シュレンクに秤量し、チッ素置換を行った。別に調製したCoBr₂(PPh₃)₂錯体の1g/100mlのトルエン溶液40mlを加え、30℃で10時間攪拌を続けた。所定時間後、デカンテーションを行い、上澄み液を抜き取り、10mlトルエンにて3回洗浄を

繰り返し、真空乾燥を行い、担持触媒を単離した。担持された $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ は、Co原子を原子吸光法で測定したところ、2.5% (錯体として)の担持率であった。

【0032】調製例2

調製例1における調製条件を、 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 錯体を MgCl_2 に接触させるために、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ の0.1モル/lのトルエン溶液10mlを加え、30℃で5時間攪拌して前処理を行った。その他の条件は、調製例1と同様に行った。担持率は、錯体として2.5%であった。

【0033】実施例1

内容積100mlの耐圧ビンに、調製例1で調製した MgCl_2 担持触媒0.59g (2×10^{-5} モル)をチッ素下で秤量し、溶媒としてヘプタン15ml、1,3-ブタジエン2.7gを仕込んだ。攪拌下、さらに $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ の0.1モル/lのトルエン溶液4mlを加えて、80℃で4時間重合反応を行った。所定時間後、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含むトルエン溶液を加え、反応を停止させた。さらに、遠心分離にて、固体の担持触媒を沈澱分離させ、上澄みの重合溶液と担持触媒の洗浄トルエン溶液を、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含む大量のメタノール中に注ぎ、重合体を凝固・析出させた。ろ別、回収後、真空乾燥し、重合体1.86gを得た。得られた重合体のビニル結合含量は87%、数平均分子量は 1.8×10^4 、分子量分布(Mw/Mn)は2.2、融点は109℃であった。

【0034】実施例2～4

実施例1の重合条件の重合温度を表1に示す条件に変えた以外は、実施例1と同様に重合を行った。結果を表1に示す。

実施例5～7

実施例1の重合溶媒であるヘプタン15mlを使用せず、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 溶液触媒調製のトルエン溶液4mlのみを溶媒として用い、1,3-ブタジエン/コバルト原子(モル比)(以下「BD/Co」という)、重合時間を変えた以外は、実施例1と同様に重合を行った。結果を表1に示す。

実施例8～9

実施例1で用いた調製例1の担持触媒の代わりに、調製例2で調製した担持触媒を用い、表1に示す条件以外は、実施例1と同様の重合を行った。結果を表1に示す。

【0035】比較例1

実施例1で用いた担持触媒の代わりに、 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 錯体と、有機アルミニウムにメチルアルミノオキサン(MAO)を用い、Al/Co原子比を1,000として重合を行った。結果を表1に示す。

比較例2

比較例1での重合条件であるAl/Co原子比を、実施例1で検討したAl/Co(原子比)=20で重合を試みたが、重合体はトレース量しか得られなかった。

比較例3

比較例2で用いたMAOの代わりに、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ を使用した。重合体は得られなかった。

【0036】

【表1】

	コバルトホスフ イン錯体	担体種類 (担持率)	有機アルミ ニウム	BD/Co (モル 比)	Al/Co (原子 比)	重合溶媒	重合 温度 (°C)	重合 時間 (時間)	重合体 収率 (%)	ビニル 結合含量 (%)	融点 (°C)	Mw ×10 ⁴	Mw/ Mn
実施例 1	CoBr ₂ (PPh ₃) ₂	MgCl ₂ (2.5%)	(C ₂ H ₅) ₃ Al	2,500	20	ヘプタン	80	4	69	87	109	1.8	2.2
実施例 2	"	"	"	"	"	"	40	"	21	91	118	4.2	2.4
実施例 3	"	"	"	"	"	"	0	"	47	86	104	6.3	2.3
実施例 4	"	"	"	"	"	"	-20	"	16	88	108	7.4	2.6
実施例 5	"	"	"	"	"	-	40	0.25	5	84	106	3.2	2.5
実施例 6	"	"	"	"	"	-	"	1	7	82	95	2.1	2.4
実施例 7	"	"	"	25,000	"	-	"	0.3	6	82	97	4.1	2.3
実施例 8	"	"	"	2,500	"	"	"	1	13	80	88	2.4	2.2
実施例 9	"	"	"	"	"	"	"	0.25	9	80	82	2.1	2.4
比較例 1	"	-	MAO	2,500	1,000	ヘプタン	40	4	10	65	-	4.5	2.4
比較例 2	"	-	"	"	20	"	"	"	trace	-	-	-	-
比較例 3	"	-	(C ₂ H ₅) ₃ Al	"	"	"	"	"	0	-	-	-	-

【0037】

【発明の効果】本発明のブタジエン系重合体の製造方法によれば、無機物に担持されたコバルトホスフィン錯体の触媒系を採用することにより、汎用の有機アルミニウ

ムの使用でも、不活性有機溶媒中でも無溶媒中でも高活性の重合能を有し、得られる重合体は高ビニル結合含量であり、かつ加工性に適した結晶化度を有する重合体の製造が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 曾我 和雄

東京都千代田区四番町 8 四番町住宅1008

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.